

⑪ Int. Cl.

⑫ 日本分類

⑬ 日本国特許庁

⑭ 特許出願公告

B 44 d 5/12  
D 06 m 15/30  
C 09 k 3/16  
G 03 c 1/82

25(5) K 111.5  
48 D 951  
13(9) B 31  
103 B 7

## 特 許 公 報

昭49-23828

⑮ 公告 昭和 49 年(1974) 6 月 18 日

発明の数 1

(全 4 頁)

1

2

⑯ プラスチックフィルムの帯電防止法

⑰ 特 願 昭 4 5 - 1 1 9 0 5 1

⑱ 出 願 昭 4 5 ( 1 9 7 0 ) 1 2 月 2 6 日

⑲ 発 明 者 石原正雄

日野市日野 5 6 1 2

同 神戸勝

山梨県北都留郡上野原町 7 5 5 の  
5

同 木暮元夫

東村上市市富士見町 4 の 6 の 8

同 堀米耕一

東京都杉並区西荻南 1 の 1 9 の  
1 2

同 田村雅英

八王子市大和田町 1 4 0 0

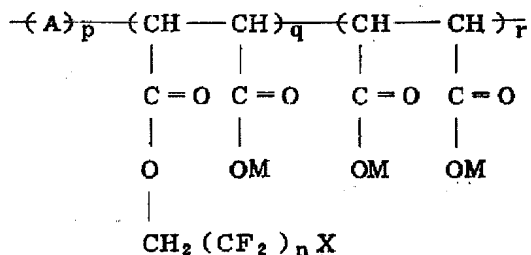
⑳ 出 願 人 小西六写真工業株式会社

東京都中央区日本橋室町 3 の 1 の  
1 0

㉑ 代 理 人 弁理士 秋元不二三 外 1 名

発明の詳細な説明

本発明は、次の一般式



〔式中 A はビニルモノマー

M は水素、アルカリ金属、アンモニウム等  
のカチオン

X は水素、弗素

n は 1 ~ 8 の整数

p、q、r は共重合体の成分モル%を示し、

p は 40 ~ 60 モル%、 $q + r =$  $100 - p$  モルで  $\frac{q}{q+r} \times 100 = 10$   
~ 100 である。〕5 で示される共重合体を含む溶液で、プラスチック  
フィルムを処理することを特徴とするプラスチッ  
クフィルムの帯電防止法に関する。周知のように、プラスチックフィルムは、摩擦  
またはフィルムの剝離の際静電気を帯びる。例え  
10 ばプラスチックフィルムの巻取り、巻戻し、ロー  
ル上の通過またはシートの移動等の取扱操作中静  
電気を帯びる傾向がある。この静電気は、各種の障害をもたらすもので、  
例えば塵埃の吸引、電撃引火、フィルムシート同  
15 志または他の部材とのくつつき及び写真フィルム  
にあつては、静電放電による所謂スタチックマー  
クの発生などがある。そこで、従来プラスチックフィルムの帯電を除  
去若しくは減少させるために、種々の方法が試み  
20 られている。例えば、プラスチックフィルムの一  
面または両面の導電性を増加させる物質で処理す  
る方法が知られている。これに使用される物質と  
しては、無機塩、スルホン酸、リン酸、アミン、  
4 級塩等のイオン性または高極性物質を含む物質  
が知られている。しかしながらこれ等公知の多く  
の物質はそれ自身導電性であり、帯電防止剤であ  
るがこれ等は基質のフィルム表面に接着するもの  
ではなく、かつ被膜を形成しない。また過度に基  
質に浸透して帯電防止効果が不十分であつたり、  
30 帯電防止効果の持続性に欠けたりする。なお、過  
度に吸湿性で相対湿度の低い状態では、帯電防止  
効果が失われる等種々の欠点がある。なお、写真感光材料用には写真感光材料の写真  
特性に影響を与えるものであつてはならない。35 本発明者等は上記実情に鑑み種々検討したところ、  
上記のような欠点がなく、しかも帯電防止効果  
がよく、写真感光材料に使用しても写真特性に

影響を与えない帯電防止方法を見出したものである。

即ち、本発明は前記一般式で示される共重合体を使用するもので、含弗素アルキル基を含んだマレイン酸成分により帯電防止効果が奏されるものである。該共重合体は分子量が5000～50000位のものが好都合である。分子量が小さく被膜形成性のないものは好結果が得られない。

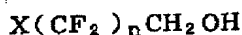
本発明に使用する共重合体はメタノールまたは1～10%の水を含むメタノールに可溶であり、本発明に有効に使用できる共重合体は溶液の相対比粘度が1%濃度で25℃において2.0～0.02、特に好ましくは1.0～0.1の範囲のものがよい。

また、前記一般式で示される共重合体の重合成分であるビニル系モノマーとしては、次のようなものを挙げることができる。但し本発明はこれ等に限定されるものではない。

エチレン、スチレン、酢酸ビニル、ジイソブチレン、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル。

また前記一般式で示される共重合体の重合成分であるマレイン酸誘導体は、共重合の際は無水マレイン酸を用いてラジカル重合を行い合成し、共重合体生成後に下記一般式で示される弗素化アルコールを用いてエステル化を行い、次いでカルボキシル基の一部または全部を中和して塩の形にする。

一般式



〔式中Xは水素または弗素、nは1～8の整数〕

次に本発明に使用する共重合体の代表的化合物の具体的合成例について説明する。

#### 合成例 (1)

スチレンーマレイン酸ー2, 2, 3, 3-テトラフルオール-n-プロピル-ナトリウム共重合体の合成法

ラジカル重合によつて合成したスチレンー無水マレイン酸交互共重合体(重合度500)を1ℓのジオキサンに溶解し、100℃で攪拌下、145gの2, 2, 3, 3-テトラフルオール-n-プロパノールをゆつくり滴下する。全量を滴下すると反応液は二層に分離するが、このものを攪拌

下加温して5時間還流を続けると完全に均一な液となり、さらに4時間還流を続けた後室温まで放冷し、1ℓの1N苛性ソーダ水溶液を攪拌下ゆつくりと滴下する。

次いで純水1560mlを加える。これを原液としてメタノールで10～40倍に希釈して帯電防止処理に使用できる。

この原液に200mlの飽和ヨウ化ナトリウム水溶液を加えて塩析し、分離したところ310gの共重合体を得た。1%メタノール溶液25℃で比粘度0.6であつた。

#### 合成例 (2)

スチレンーマレイン酸ー2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ヘキサデカフルオール-n-ノニル-ナトリウム共重合体の合成例

市販の低分子量のスチレンー無水マレイン酸交互共重合体であるSMAレジン(日本触媒化学工業社製商品名)202gを1ℓのジオキサンに溶解し、432gの2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ヘキサデカフルオール-n-ノナノールを100℃で攪拌下ゆつくりと加える。

攪拌下100℃で20時間反応を行つた後、室温まで放冷し、1ℓの1N苛性ソーダ水溶液を攪拌下ゆつくりと加える。このものに200mlの飽和食塩水を加え、共重合体を塩析し分離してアセトンに浸漬洗滌した後乾燥したところ590gの共重合体を得た。1%メタノール溶液25℃で比粘度0.2であつた。

#### 合成例 (3)

メチルビニルエーテルーマレイン酸2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオール-n-ペンチル-ナトリウム共重合体

市販のメチルビニルエーテルー無水マレイン酸共重合体であるGantrez AN-119〔ゼネラルアニリンフアルベンストッフ(GAF)社製商品名〕156gを1ℓのジオキサンに溶解し、255gの2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオール-n-ペンタノールを100℃で攪拌下ゆつくりと滴下する。このものを攪拌下100℃で12時間反応を行つた後室温まで放冷し、1ℓの1N苛性ソーダ水溶液を攪拌下ゆつくりと加える。次いで純水1900mlを加える。

5

このものを原液としてメタノールで10~40倍に稀釈して帯電防止処理に使用することができる。この原液に200mlの飽和ヨウ化ソーダ水溶液を加えて塩析したところ395gの共重合体を得た。1%メタノール溶液25℃で比粘度0.8であった。

## 合成例 (4)

合成例(1)における2, 2, 3, 3-テトラフルオル-n-プロパノールの代りに2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオル-n-プロパノールを使用し10合成例(1)と同様の処理を行うとステレン-マレイン酸-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオル-n-プロピル-ナトリウム共重合体を得られる。

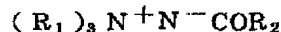
本発明は、上記の如き共重合体をメタノールまたは少量の水(1~10%)を含むメタノールに15溶解し、0.2~2%位の溶液にして公知の塗布方法例えばデイツブコーティング、エアナイフコーティング、カーテンコーティング、スプレーコーティングなどの方式により塗布すればよい。

本発明が適用されるプラスチックフィルムは、20公知のプラスチックフィルムは勿論のこと、次の写真関係のフィルムにも有効に適用できる。

(1) 1面または両面に接着ゼラチン層を有するプラスチックフィルム(トリアセテートセルロースフィルム、ポリエチレンテレフタレート) 25

(2) 上記(1)に、更に写真乳剤層、保護層を設層した写真フィルム。

また帯電防止層は硝酸アルミニウム、塩化リチウムなどの無機塩または次の一般式



( $R_1$ 、 $R_2$ は炭素数18以下のアルキル基)

で示され補足帯電防止剤及びフィルム表面の滑り特性を改良するための所謂マツト剤例えばシリカまたはポリメチルメタクリレートを含んでもよい。35

以下実施例を掲げて更に詳細に説明する。

## 実施例 (1)

トリアセテートセルロースフィルムを次の溶液で被覆する。

|                       |        |    |
|-----------------------|--------|----|
| 合成例(1)の共重合体           | 0.4 g  | 40 |
| 微粒子シリカ(粒径1~10 $\mu$ ) | 0.02 g |    |
| 水                     | 5 ml   |    |
| メタノール                 | 95 ml  |    |

6

90℃で2分間乾燥する。

上記処理を施したフィルムの表面比抵抗は25℃、50%の相対湿度で $4.5 \times 10^9 \Omega$ であつた。これに対し未処理のフィルムは $10^{14} \Omega$ 以上であつた。

本発明に係る処理を施したフィルムは、製造工程中の巻取り、巻ほぐしの際の剝離及び送りの際のゴムロールとの摩擦による静電気の発生蓄積はきわめて小さく実用上全く障害がない。

## 実施例 (2)

両面に接着ゼラチン層を有する2軸方向に配向したX線写真用ポリエチレンテレフタレートフィルムを合成例(1)における原液をメタノールで25倍に稀釈した溶液で被覆し、90℃3分間乾燥した。

上記処理を施したフィルムの表面比抵抗は25℃、50%の相対湿度で $2.9 \times 10^9 \Omega$ であつた。このフィルムは反対面に乳剤面を適用する際のゴムロールとの摩擦による静電気の発生蓄積はきわめて小さく、所謂スタチックマークの発生は皆無であつた。

## 実施例 (3)

2軸方向に配向したポリエチレンテレフタレートフィルムの両面に接着層、ハロゲン化銀乳剤層、ゼラチン保護層を施したX線用写真フィルムの最上層を次の溶液で被覆した。

|                       |        |
|-----------------------|--------|
| 合成例(2)の共重合体           | 0.8 g  |
| 微粒子シリカ(粒径1~20 $\mu$ ) | 0.02 g |
| 水                     | 10 ml  |
| メタノール                 | 90 ml  |

40℃で3分間乾燥した。

上記処理を施したフィルムの表面比抵抗は25℃50%の相対湿度で $8.2 \times 10^8 \Omega$ であつた。これに対し未処理のフィルムの表面比抵抗は $10^{13} \Omega$ 以上であつた。

上記処理を施したフィルムは、使用取扱いの際の様々な摩擦、剝離などによる静電気の発生蓄積が極めて小さく、所謂スタチックマークの発生が防止できる。なお帯電防止の効果の他、望ましいすべり性とくつつき防止の効果もあつた。

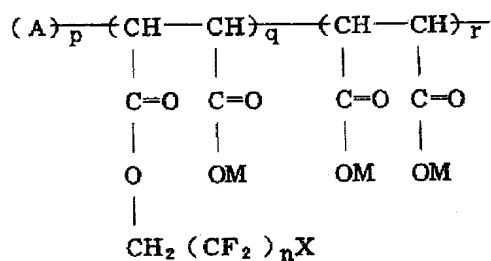
## ㊦特許請求の範囲

1 一般プラスチックフィルムまたはそれに必要

7

な写真感光材料構成要素を積層したプラスチックフィルム的一面または両面を次の一般式で示される共重合体を含む溶液で処理することを特徴とするプラスチックフィルムの帯電防止法

一般式



8

(式中Aはビニル系モノマー、Mは水素、アルカリ金属、アンモニウムなどのカチオン、Xは水素、弗素、nは1~8の整数、p, q, rは共重合体のモル%を示し、pは40~60モル%、q+rは100-pで $\frac{q}{q+r} \times 100$ が10~100)。

10